

江苏大学 2006 年硕士研究生入学考试试题

考试科目：高分子化学

考生注意：答案必须写在答题纸上，写在试题及草稿纸上无效！

一、名词解释（解释专业术语）（每题 3 分，共计 24 分）

- 1、热塑性和热固性 2、笼蔽效应 3、本体聚合 4、竞聚率
5、活性聚合 6、临界胶束浓度 7、遥爪聚合物 8、动力学链长

二、填空题（每个空格 2 分，共计 24 分）

1、尼龙 66 的分子式是 _____，重复单元是 _____，

结构单元是 _____。

2、下列单体中适合自由基聚合的有 _____、阳离子聚合的有 _____、阴离子聚合的有 _____、配位聚合的有 _____。

- A. 甲基丙烯酸甲酯 B. 丁基乙烯基醚
C. 丙烯 D. 硝基乙烯

3、自由基共聚时，下列几种情况有恒比点的是 _____。

- A. $r_1 > 1, r_2 < 1$ B. $r_1 > 1, r_2 > 1$
C. $r_1 < 1, r_2 < 1$ D. $r_1 \cdot r_2 = 1 (r_1 \neq 1)$

4、在自由基聚合中，由于特殊的反应机理， _____ 聚合具有能同时获得高分子量和高聚合速率两者的优点。

5、线型缩聚的必要条件是 _____；体型缩聚的必要条件是 _____。

6、自由基共聚中，若 $r_1 < 1, r_2 < 1$ ，且 $r_1 > r_2$ ，则若反应起始时，单体配比中 $f_1^0 < 0.5$ ，随着反应的进行，单体 M1 在单体中的摩尔分数 _____。

- A. 逐渐减小，直至为 0 B. 不变
C. 滞止增大，直至为 1 D. 无法判断

三、简要回答或判断下列问题，若有误，请改正（共计 50 分）

- 1、乳液聚合反应中，必须选择三相平衡点低于聚合反应温度的乳化剂，才能保证聚合反应顺利进行。（4 分）
- 2、氢卤酸能够提供氢质子，所以也能够作为阳离子聚合反应的引发剂。（4 分）
- 3、自由基聚合中，动力学链长等于其平均聚合度，链转移后，原先的分子链终止了，则动力学链长终止了。（4 分）
- 4、定向聚合只有采用 Ziegler-Natta 引发体系才能获得。（4 分）
- 5、在自由基共聚反应中，要得到组成均匀的共聚物，可采用什么方法。（6 分）

- 6 为什么阳离子聚合反应一般要在很低温度下进行才能得到高分子量的聚合物？（6分）
- 7 如何用实验测定一未知单体的聚合反应是以逐步聚合还是连锁聚合机理进行的。（6分）
- 8 解释自由基聚合中自动加速效应产生的原因，分析离子聚合反应过程中是否出现自动加速效应？（8分）
- 9 乳液聚合的一般规律是：初期聚合速率随聚合时间的延长而逐渐增加，然后进入恒速聚合，之后聚合速率逐渐下降。试从乳液聚合机理和动力学方程分析上述现象的原因（8分）

四、计算题（共计 52 分）

1、（12 分）邻苯二甲酸酐与等物质量的甘油或季戊四醇缩聚，试求

- (1) 平均官能度
- (2) 按 Carothers 法求凝胶点
- (3) 按统计法求凝胶点

2、（16 分）由己二胺和己二酸合成聚酰胺（K=365）。

- (1) 如果己二胺和己二酸等物质的量反应，估算封闭体系的聚合度最大可达多少？
- (2) 如果己二胺和己二酸等物质的量（己二胺和己二酸均为 2mol）反应，要达到聚合度等于 100 的聚合物，体系中水应控制在多少？
- (3) 如果己二胺和己二酸非等物质的量反应，要求当反应程度为 0.995 时分子量 (Mn) 控制为 16000，试计算两单体的当量系数 r 和过量分率 q。

3、（12 分）醋酸乙烯在 60°C 以偶氮二异丁腈为引发剂进行本体聚合，其动力学数据如下：

$$k_d = 1.16 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}, \quad k_p = 3700 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, \quad k_t = 7.4 \times 10^{-7} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, \quad f = 0.9, \quad [M] = 10.86 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$[I] = 0.206 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad C_M = 1.91 \times 10^{-4}, \quad \text{若偶合终止占动力学终止的 80%，试求力学链长 } \gamma \text{ 和}$$

聚醋酸乙烯的 \overline{X}_n 。

4、（12 分）计算温度为 60°C， $k_p = 150 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $[M] = 5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $N = 3.0 \times 10^{14} \text{ 个/mL}$, $\rho = 1.1 \times 10^{12} \text{ 个/(mL} \cdot \text{s)}$ 时苯乙烯乳液聚合速率和聚合度，并计算自由基平均寿命。